

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L9: Entry 51 of 76

File: JPAB

Nov 27, 1992

PUB-NO: JP404342249A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04342249 A

TITLE: NOVEL SILVER HALIDE EMULSION AND SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL CONTAINING THIS EMULSION

PUBN-DATE: November 27, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OTANI, HIROSHI

MASUTOMI, HARUHIKO

UCHIDA, NAKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KONICA CORP

APPL-NO: JP03114750

APPL-DATE: May 20, 1991

US-CL-CURRENT: 430/605

INT-CL (IPC): G03C 1/09; G03C 1/015

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the silver halide photographic emulsion and silver halide photographic sensitive material which has a high sensitivity, is free from fogging and low in production cost.

CONSTITUTION: Fine particles, silver sulfide, gold and silver sulfide, and gold sulfide having $\leq 100\text{\AA}$; average grain size are obtd. by simultaneously mixing (a) an aq. silver salt soln., (b) an aq. sulfide soln. and (c) an aq. gold salt soln. while controlling reaction conditions in the presence of protective colloid. The fine particles of the silver and gold sulfide are added together with sodium thiosulfate to the silver halide emulsion subjected to spectral sensitizing and thereafter, the emulsion is matured, by which the photographic emulsion is obtd. The silver halide photographic sensitive material is obtd. by applying the photographic emulsion layer contg. such emulsion on a base.

COPYRIGHT: (C)1992, JPO&Japio

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L11: Entry 2 of 2

File: DWPI

Nov 27, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1993-013885

DERWENT-WEEK: 199936

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Novel silver halide emulsion for photographic material - is sensitised by adding fine particles of silver sulphide, gold-silver sulphide or gold sulphide, to emulsion, for rapid chemical sensitisation

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

KONICA CORP

KONS

PRIORITY-DATA: 1991JP-0114750 (May 20, 1991)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 04342249 A	November 27, 1992		023	G03C001/09
<input type="checkbox"/> JP 2929325 B2	August 3, 1999		022	G03C001/09

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 04342249A	May 20, 1991	1991JP-0114750	
JP 2929325B2	May 20, 1991	1991JP-0114750	
JP 2929325B2		JP 4342249	Previous Publ.

INT-CL (IPC): G03C 1/015; G03C 1/09

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04342249A

BASIC-ABSTRACT:

AgX photographic emulsion is sensitised by adding fine particles of silver sulphide, gold silver sulphide or gold sulphide, which has been previously prepd., or by adding AgX particles, which have been a previously formed silver sulphide, gold silver sulphide or gold sulphide.

The chemically sensitised nucleus on the AgX particles pref. have average particle dia. of 100 Angstroms or less. The fine particles of the silver sulphide, gold silver sulphide and gold sulphide are prepd. by reacting (a) aq. soln. of silver salt and/or (b) aq. gold salt soln. and aq. sulphide soln. in the presence of a protective colloid while the reaction conditions are controlled.

USE/ADVANTAGE - The AgX photographic emulsion is contained in at least one emulsion layer of an AgX photographic material. Since the silver sulphide, gold silver sulphide or gold silver is controlled, the AgX emulsion obtd. has high sensitivity with little fogging. The chemical sensitisation is carried out in a short period.

In an example of prepn. of fine silver sulphide particles: 10 g gelatin dispersed in 200 ml distilled water was charged in a reactor installed with an agitating blade and agitated at 650 rpm at 35 deg.C. A 100 ml aq. soln. of 0.4 mol/l silver nitrate and 100 ml aq. soln. of 0.2 mol/l sodium sulphide hydrate were independently added to the gelatin soln. at a pH of 7.5 and a silver potential of - 100 V over 40 min.. The average particle size obtd. was 80 +/- 25 Angstroms.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: NOVEL SILVER HALIDE EMULSION PHOTOGRAPH MATERIAL SENSITIVE ADD FINE PARTICLE SILVER SULPHIDE GOLD SILVER SULPHIDE GOLD SULPHIDE EMULSION RAPID CHEMICAL SENSITIVE

DERWENT-CLASS: G06 P83

CPI-CODES: G06-F01; G06-H01;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 2019U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1993-006516

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1993-010454

Previous Doc

Next Doc

Go to Doc#

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-342249

(43) 公開日 平成4年(1992)11月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/09		7915-2H		
1/015		7915-2H		

審査請求 未請求 請求項の数6 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願平3-114750	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月20日	(72) 発明者	大谷 博史 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
		(72) 発明者	益富 春彦 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
		(72) 発明者	内田 直子 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内

(54) 【発明の名称】 新規なハロゲン化銀乳剤及び該乳剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【目的】 感度が高くカブリのない、生産コストの低いハロゲン化銀写真乳剤及びハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【構成】 (イ) 銀塩水溶液 (ロ) 硫化物水溶液 (ハ) 金塩水溶液を、保護コロイドの存在下で反応条件を制御しながら、同時に混合し、平均粒径100Å以下の微粒子、硫化銀、硫化金銀及び硫化金を得る。該硫化金銀微粒子を分光増感したハロゲン化銀乳剤へ、チオ硫酸ナトリウムと共に添加後、熟成することにより本発明の写真乳剤が得られる。該乳剤を含有する写真乳剤層を支持体に塗設してハロゲン化銀写真感光材料を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】あらかじめ調製された硫化銀、硫化金銀、硫化金の微粒子を添加するか、あるいはあらかじめ、硫化銀、硫化金銀、硫化金を形成したハロゲン化銀微粒子を添加することにより化学増感されたハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項2】あらかじめ調製された硫化銀、硫化金銀、硫化金の微粒子を添加するか、あるいはあらかじめ硫化銀、硫化金銀、硫化金を形成したハロゲン化銀微粒子を添加することにより化学増感することを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤の製造方法。

【請求項3】硫化銀、硫化金銀、硫化金の微粒子を添加することによりハロゲン化銀粒子上に形成された化学増感核の平均粒径が100Å以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項4】前記硫化銀、硫化金銀、硫化金の微粒子が、(イ)銀塩水溶液および/または(ロ)金塩水溶液と硫化物水溶液を、保護コロイドの存在下で、反応条件を制御しながら同時に供給し反応させることにより生成されることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤の製造方法。

【請求項5】請求項1記載のハロゲン化銀乳剤を含む乳剤層を少なくとも1層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項6】硫化銀、硫化金銀、硫化金の微粒子を乳剤に添加することによりハロゲン化銀粒子上に形成された化学増感核を有するハロゲン化銀粒子を含有する写真乳剤層を塗布してなる写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はハロゲン化銀(以後AgXと略す)写真乳剤に関し、特に数、サイズ、組成がコントロールされた硫化銀、硫化金銀、硫化金を添加し化学増感核を形成することにより、カブリが低く感度の向上したAgX写真乳剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】AgX写真乳剤を硫黄増感剤により化学増感することはよく知られており、このとき形成された硫化銀の電子顕微鏡による観察は例えばジー・シー・ファーンネル、ピー・ビー・フリント・デー・シー・バーチ(ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス25巻203頁(1977年))により報告されている。

【0003】彼等の観察結果はAgX硫化銀核が存在することを示している。

【0004】硫黄増感の場合、写真感度は基本的にはこの硫化銀の形成サイト、数及び密度、サイズ、組成で決まり、最も潜像形成効率の高い状態にこれらをコントロールする必要がある。

【0005】一方、これまでの通常の化学増感法と異なり、数や大きさを制御するためと考えられる方法が(実

際、数・サイズの制御を目的としては記載されていない。)いくつか記載されている。

【0006】例えば、特開昭61-93447号には、微粒子硫化銀を用いる増感法の記載が有るが何等具体的な記載はなされていない。

【0007】また更に、特開平2-198443号には、微細粒度を持つ硫化銀ゾルをAgX粒子に加えることにより、増感することが記載されている。しかしながら実際得られた硫化銀ゾルの粒径の記載がなく、粒径分布についても明かではない。従ってこの方法によってもサイズ・数の制御はなされていない。

【0008】この様に硫化銀、硫化金銀、及び硫化金微粒子の大きさやその数は、光感光過程に於てきわめて重要と考えられているが、それにも関わらず制御がなされていなかったのは、その大きさの微細故ともいえる。いずれにしても現在に至るまでこのサイズ・数の制御はなされていなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、あらかじめ調製された硫化銀、硫化金銀、硫化金の数、サイズ、組成をコントロールし、AgX乳剤に添加することにより感度の高いAgX写真乳剤を提供することにある。

【0010】さらに、第2の目的は単分散性の、硫化銀、硫化金銀、硫化金、を添加することにより、カブリのないAgX写真乳剤を提供することにある。

【0011】第3の目的は、あらかじめ調製された化学増感核をAgX乳剤に添加することにより、化学熟成の時間が短くて済み生産コストの低いAgX写真乳剤を提供することにある。

【0012】第4の目的は感度が高く、カブリの低いハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題について鋭意検討した結果、本発明の目的が以下により達成されることを見出し、本発明のなすにいたったものである。

【0014】(1)あらかじめ調製された硫化銀、硫化金銀、硫化金の微粒子を添加するか、あるいはあらかじめ硫化銀、硫化金銀、硫化金を形成したハロゲン化銀微粒子を添加することにより、化学増感されたハロゲン化銀写真乳剤。

【0015】(2)あらかじめ調製された硫化銀、硫化金銀、硫化金の微粒子を添加するか、あるいはあらかじめ硫化銀、硫化金銀、硫化金を形成したハロゲン化銀微粒子を添加することにより化学増感することを特徴とする

(1) 記載のハロゲン化銀写真乳剤の製造方法

(3) 硫化銀、硫化金銀、硫化金の微粒子を添加することによりハロゲン化銀粒子上に形成された化学増感核の

平均粒径が100Å以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0016】(4) 前記硫化銀、硫化金銀、硫化金の微粒子が、(イ) 銀塩水溶液および/または(ロ) 金塩水溶液と硫化物水溶液を、保護コロイドの存在下で、反応条件を制御しながら同時に供給し反応させることにより生成されることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤の製造方法。

【0017】(5) (1) 記載のハロゲン化銀乳剤を含む乳剤層を少なくとも1層有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0018】(6) 硫化銀、硫化金銀、硫化金の微粒子を乳剤に添加することによりハロゲン化銀粒子上に形成された化学増感核を有するハロゲン化銀粒子を含有する写真乳剤層を塗布してなる写真感光材料。

【0019】以下、本発明を具体的に説明する。

【0020】本発明に係る上記の技術を用いることにより、硫化銀、硫化金銀、硫化金の微粒子を任意の大きさに作り分けることができ、必要に応じて、別々に作った微粒子を混ぜ合わせることで、本発明により形成された化学増感核の電子捕獲能力を任意に制御することができる。

【0021】硫化銀の場合、その一般的な形成方法は、硫化水素と硝酸銀、硫化ナトリウムと硝酸銀、チオ硫酸ナトリウムと硝酸銀の反応等が知られている。

【0022】本発明に用いられる反応試薬としては、銀塩溶液となるものであれば、どのようなものでも良いが、一般的には硝酸銀水溶液である。

【0023】硫化物水溶液は前述したものに加え、チオ尿素やチオ尿素誘導体を用いることができる。

【0024】あらかじめ調製された硫化銀、硫化金銀、硫化金微粒子を用いて化学増感核を形成する場合は、その一部が硫黄含有増感剤、金含有増感剤の添加によって形成された化学増感核を含んでいてもかまわない。

【0025】ただし、好ましくはハロゲン化銀粒子上の全化学増感核の50モル%以上、より好ましくは70%以上が化学増感核微粒子を用いて形成されているものである。

【0026】また硫化銀、硫化金銀、硫化金を添加することにより、ハロゲン化銀粒子上に形成された化学増感核の平均粒径は円換算粒径で100Å以下が好ましく、より好ましくは50Å以下のサイズを持つものである。

【0027】これらハロゲン化銀粒子上の化学増感核微粒子の粒径を求める場合は、ファーンネル等が行ったゼラチン包皮法による透過型電子顕微鏡観察法によるか、あるいは、カーボンレプリカ法を用いることが可能である。これらの方法により化学増感核の平均サイズを測定することが出来る。

【0028】例えば、日立製作所H-600型、日本電子社製JEH-2000FXを用い、最も明瞭に観察できる加速電圧

で使用すれば良い。

【0029】硫化銀、硫化金銀、硫化金等の微粒子を、銀塩水溶液、あるいは金塩水溶液、あるいは金銀水溶液と硫化物水溶液あるいは金塩水溶液の三つの溶液で作る場合、本発明においては、反応条件を制御しながら同時にこれらの水溶液を供給し微粒子を形成させる。

【0030】反応条件は、最終的に作製したい化学増感核微粒子の組成、粒径、分布等によって異なるが、温度は20℃～80℃、pH2.0～10.0、pAg 5～11の範囲で反応させることが好ましい。

【0031】反応槽中には親水性保護コロイドがあってもなくても良いが、単分散である化学増感核微粒子を形成するためには、親水性保護コロイドが存在している方が好ましい。

【0032】これら化学増感核微粒子は、平均粒径の変動係数(特開昭59-152438号記載の式による)が20%以下の単分散性のものが好ましい。

【0033】化学増感核微粒子のハロゲン化銀乳剤への添加は瞬時に行っても良く、10分以上にわたり連続的に行っても良いが、ゆっくり連続的に行う方が好ましい。

【0034】本発明の乳剤が含有するハロゲン化銀粒子のコアは、沃臭化銀から実質的に成るが、これは沃化銀を5モル%以上含有する沃臭化銀から実質的に成るコアであることが好ましい。該ハロゲン化銀粒子は、コアと、該コアを被覆し、沃化銀含有率がコアの沃化銀含有率よりも低い沃臭化銀または臭化銀から実質的に成るシェルによって構成される。コアの沃化銀含有率は10モル%以上であることが更に好ましく、20モル%以上44モル%以下であることが最も好ましい。シェルの沃化銀含有率は、5モル%以下であることが好ましい。

【0035】該コアは、沃化銀を均一に含んでいてもよいし、また、沃化銀含有率の異なる相から成る多重構造をもっている。後者の場合には、沃化銀含有率の最も高い相の沃化銀含有率が5モル%以上であり、更に好ましくは10モル%以上であり、かつ、シェルの沃化銀含有率がコアの最高沃化銀含有率相のそれよりも低ければよい。

【0036】本発明において「沃臭化銀から実質的に成る」とは、主に沃臭化銀から成っているが、それ以外の成分も例えば1モル%位までは含有してもよいことを意味する。

【0037】本発明のハロゲン化銀写真感光材料の写真乳剤層に用いるハロゲン化銀粒子の更に好ましい態様は、回折角度(2θ)が38°～42°の範囲でCuのKβ線を用いてハロゲン化銀の(220)面の回折強度対回折角度のカーブを得た時、コア部に相当する回折ピークと、シェル部に相当するピークの2本の回折極大と、その間に1つの極小が現れ、かつコア部に相当する回折強度が、シェルのその1/10～3/1になるような構造を有する

粒子であることである。特に好ましくは回折強度比が1/5~3/1、更に好ましくは1/3~3/1の場合である。

【0038】このような二重構造化と本発明の化学増感核微粒子を共存させることにより現像速度の遅れを招くことなく高沃化銀含有率の沃臭化銀乳剤を用いることが可能になり、少ない塗布銀量でも優れた粒状性を有する感光材料を達成することができる。

【0039】本発明の乳剤が含有するハロゲン化銀粒子の他の好ましい態様としては、粒子の内部にコアを形成する沃化銀含有率が10~40モル%の沃臭化銀相を有し、この沃臭化銀相が、シェル部を形成するより低い沃化銀を含むハロゲン化銀相で被覆されており、更にこの粒子の表面が5モル%以上の沃化銀を含む場合である。シェル部が含有する沃化銀組成は均一でも不均一でもよい。表面が5モル%以上の沃化銀を含むとは、XPS法で測定される粒子表面の沃化銀の平均含有率が5モル%以上であることを意味する。好ましくは、表面の沃化銀の平均含有率は7モル%以上15モル%以下である。このハロゲン化銀粒子については特開昭63-106745号に詳しく記載されている。この最表面層の沃化銀含有率が中間層よりも高いハロゲン化銀粒子も本発明のコア/シェル粒子に含まれるが、本発明の特徴を有する化学増感核が形成されたハロゲン化銀粒子を用いることにより、初めて、高感度化を達成することができた。このハロゲン化銀粒子は粒状性が良いので好ましい。

【0040】本発明の乳剤が含有するハロゲン化銀粒子の他の好ましい態様としては、実質的に沃臭化銀及び/または沃化銀からなる内部核がコアをなし、この内部核の外側に設けられかつ実質的に臭化銀及び/または沃臭化銀からなる複数の外殻（この外殻がシェルをなす）とを有するハロゲン化銀粒子であって、最外殻の沃化銀含有率が10モル%以下であり、該最外殻よりも、沃化銀含有率が6モル%以上高い沃化銀高含有殻が、該最外殻より内側に設けられ、かつ該最外殻と該沃化銀高含有殻との間にこれらの両殻の中間の沃化銀含有率を有する中間殻が設けられ、かつ該中間殻の沃化銀含有率が前記最外殻よりも3モル%以上高く、前記沃化銀高含有殻の沃化銀含有率が前記中間殻よりも3モル%以上高い場合である。このハロゲン化銀粒子については、特開昭61-245151号に詳しく記載されている。

【0041】また、本発明の乳剤において、個々のハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率が均一であることは、化学増感、分光増感の均一性の観点から特に好ましい。

【0042】上記のような沃化銀含有率の均一性の良好な乳剤は各種の均一性向上手段によって構成でき、例えばハロゲン化銀乳剤の製造条件の工夫によって達成できる。例えば、特願昭63-224002号に示されるように沃化銀微粒子で沃素イオンを供給する乳剤製造方法や、特開平1-183417号に示されるような沃臭化銀微粒子をオストワルド熟成によって種粒子に成長させる方法が有用で

ある。

【0043】本発明の乳剤を構成するハロゲン化銀として好ましいハロゲン化銀組成は、30モル%以下の沃化銀を含む沃臭化銀である。特に好ましいのは、2モル%から20モル%までの沃化銀を含む沃臭化銀である。

【0044】また、高感度でかつ高画質を両立させるためには、特開昭60-128443号公報に記載されているように全乳剤層のハロゲン化銀の平均沃化銀含有率を8モル%以上にするのが好ましい。ハロゲン化銀の平均沃化銀含有率を上げると粒状性が顕著に改良されることが知られているが、ある程度以上の沃化銀含有率になると、現像速度の遅れ、脱銀、定着速度の遅れなどの欠点が出てくる。この点、前記したように本発明の乳剤はこれを克服し、平均沃化銀含有率を大きくできて、しかもこのような問題が解決されたものである。

【0045】本発明の感光材料を構成するために、必要に応じて本発明の乳剤以外の乳剤を併用することができる。この場合併用する乳剤のハロゲン化銀組成は任意であり、例えば、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀または塩化銀等、またはこれらの混合物のいずれを用いてもよい。

【0046】本発明の乳剤、または必要に応じて併用する本発明以外の乳剤（以下総称して「本発明に用いる乳剤」と称する）としては、平均粒径の変動係数（特開昭59-152438号記載の式による）が16%以下の単分散乳剤が好ましい。

【0047】本発明に用いる乳剤、例えば上記単分散性の乳剤中のハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、八面体、十四面体のようなものでもよく、また球状、板状などのようなものでもよいが、特にアスペクト比が3以上の2枚双晶が好ましく用いられる。

【0048】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤粒子の平均粒径は、0.1乃至5.0 μm であることが好ましく、より好ましくは0.15乃至3.0 μm 、特に好ましくは0.2乃至2.0 μm である。

【0049】単分散性の乳剤は、粒状性がよいと同時に、光散乱の少ないサイズ域の場合は、画像の鮮鋭度も優れており、好ましい。単分散性の乳剤については、例えば特開昭54-48521号、同54-99419号、同56-16124号、同56-78831号、米国特許第4,444,877号、特開昭57-182730号、同58-49938号、同58-37635号、米国特許第4,446,228号、特開昭58-106532号、同58-107530号、同58-126531号、同58-149037号、同59-10947号、同59-29243号、同59-72440号、同59-140443号、同59-148049号、同59-177535号、同59-152438号等に詳しく記載されている。

【0050】本発明の感光材料を構成する場合において、使用する本発明の乳剤、その他必要に応じて用いる本発明の乳剤以外のハロゲン化銀乳剤は、一般に好ましくは物理熟成、化学熟成を経、用いる各色感光性層に応じて一般に分光増感を行ったものを使用する。このよう

な工程で使用できる添加剤は、リサーチ・ディスクロー
ジャーNo. 17643, No. 18716, 及びNo. 308119 (それぞれ以
下、RD17643, RD18716, 及びRD308119と略す) に例*

*示されている。

【0051】 下表に記載箇所を示す。

【0052】

項 目	RD308119のページ 及び項目	RD17643 のページ	RD18716 のページ
化学増感剤	996 III-A項	23	648
分光増感剤	996 IV-A-A, B C, D, H, I, J項	23~24	648~9
強色増感剤	996 IV-A-E, J項	23~24	648~9
カブリ防止剤	998 VI	24~25	649
安定剤	998 VI	24~25	649

また本発明の実施に際して、使用できる公知の写真用
添加剤も上記リサーチ・ディスクロージャーに例示され※

※ている。下記に関連する記載箇所を示す。

【0053】

項 目	RD308119のページ 及び項目	RD17643 のページ	RD18716 のページ
色濁り防止剤	1002 VII-I項	25	650
色素画像安定剤	1002 VII-J項	25	
増白剤	998 V	24	
紫外線吸収剤	1003 VIIIC, XIIC項	25~26	
光吸収剤	1003 VIII	25~26	
光散乱剤	1003 VIII		
フィルター染料	1003 VIII	25~26	
バインダー	1003 IX	26	651
スタチック防止剤	1006 XI	27	650
硬膜剤	1004 X	26	651
可塑剤	1006 XII	27	650
潤滑剤	1006 XII	27	650
活性剤・塗布助剤	1005 XI	26~27	650
マット剤	1007 XVI		
現像剤	1011 XIB項		

(感光材料中に含有) 本発明の感光材料には、各色感光
性層において発色させたい色に応じて、種々のカプラー
を使用することができ、その具体例は、上記リサーチ・★

★ディスクロージャーに例示されている。下表に関連ある
記載箇所を示す。

【0054】

項 目	RD308119のページ	RD17643
イエローカプラー	1001 VII-D項	VII C~G項
マゼンタカプラー	1001 VII-D項	VII C~G項
シアンカプラー	1001 VII-D項	VII C~G項
カラーDカプラー	1002 VII-G項	VII G項
D I Rカプラー	1001 VII-F項	VII F項
BARカプラー	1002 VII-F項	
その他の有期残 基放出カプラー	1001 VII-F項	
アルカリ可溶カプラー	1001 VII-E項	

本発明の感光材料に各種添加剤を使用する場合、これら
は、RD308119XIVに記載されている分散法などによ
り、添加することができる。

【0055】 本発明においては、前述のRD17643の28
ページ, RD18716の647~8ページ、及びRD308119のX
VIIに記載されている支持体を使用することができる。

【0056】 本発明の感光材料には、前述のRD308119
VII-K項に記載されているフィルター層や中間層等の補
助層を設けることができる。

【0057】 本発明の感光材料は前述のRD308119のVI
I-K項に記載されている順層、逆層、ユニット構成等の
様々な層構成をとることができる。

【0058】本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルム、カラー反転ペーパーに代表される、種々のカラー感光材料に適用することができる。

【0059】本発明の感光材料は、RD17643の28～29ページ、RD18716の615ページ、及びRD308119のXIX項に記載された通常の方法によって、現像処理することができる。

【0060】

水溶液(a-1)

ゼラチン

51.93g

28%アンモニア水

1056ml

56%酢酸

1590m

1

水を加えて11827mlにする。

【0065】

水溶液(a-2)

AgNO₃

1587g

28%アンモニア水

1294ml

水を加えて2669mlにする。

【0066】

水溶液(a-3)

ゼラチン

34.93g

KBr

1454.7g

水を加えて3493mlにする。

【0067】

AgI微粒子(平均粒径0.06 μ m)を含有する乳剤溶液(a-4)

AgI微粒子原液

(45.6gゼラチン/モルAgI含有)

(1467ml/モルAgI)

1239ml

4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン

5.22g

水を加えて2294mlにする。

【0068】温度60℃の状態で激しく攪拌された上記組成の水溶液(a-1)に、2モル%の沃化銀を含有する平均粒径0.27 μ mの単分散性沃臭化銀乳剤0.407モル相当を種粒子として加え、pH及びpAgを、酢酸とKBr水溶液を用いて調整した。

*【実施例】次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0061】製造例1

以下にまず、本実施例を用いる乳剤Em-A, Em-Bの調製方法を示す。

【0062】乳剤Em-Aの調製

乳剤Em-Aの調製方法について述べる。

【0063】下記水溶液(a-1)～(a-4)を用いた。

*10 【0064】

【0069】しかる後に、pH及びpAgを表-1のようにコントロールしながら、表-2及び表-3に示すような流量で、(a-2)(a-3)(a-4)各水溶液を同時混合法により添加した。

【0070】

【表1】

表-1

Em-Aの粒子成長条件

Ag(%)	0		29	29*		56		100
pH	7.0	→	7.0	6.0	→	→	→	6.0
pAg	7.5	→	7.5	9.7	↘	10.1	→	10.1

* Ag量29%の位置で、pH及びpAgの環境を急変化させる。

【0071】

表-3

【表2】

表-2

水溶液(a-4)の添加流量

(a-2)(a-3)各水溶液の添加流量

時間 (min)	添加流量 (ml/min)	
	(a-2)	(a-3)
0	11.56	10.98
8.61	10.21	9.70
19.4	9.30	8.83
28.8	5.72	5.44
70.3	9.13	8.68
76.5	13.65	12.91
78.2	18.25	12.91
90.6	32.81	54.47
102.7	77.01	86.56
113.4	103.66	111.75
114.4	103.66	111.75

20

30

時間 (min)	添加流量(ml/min)
0	0
28.8	0
28.8	83.69
34.5	90.16
35.1	31.80
59.8	42.13
60.3	12.09
76.5	14.42
82.2	22.53
82.4	16.78
96.3	13.69
112.7	29.10
112.7	0
114.4	0

【0072】

【表3】

【0073】次いで上記得られた溶液に、フェニルカルバミルゼラチン溶液を添加し、溶液のpHを調整することにより粒子を沈降凝集させ、脱塩・水洗を行った。

【0074】かくして平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ で、平均沃化銀含有率が8.0モル%の単分散乳剤Em-Aを得た。

【0075】粉末X線回折法による測定結果ではEm-AはAgI含有率35モル%をもつコアを有している乳剤であることが判明した。

【0076】乳剤Em-Bの調製

乳剤Em-Bの調製方法について述べる。

【0077】平均粒径 $0.36\mu\text{m}$ 、分布の広さ(変動係数)18%の単分散双晶種乳剤と、以下に示す5種の溶液を用い、平板双晶からなる乳剤Em-Bを調製した。

【0078】

(b-1)

13	14
オセインゼラチン	97g
プロピレンオキシ・ポリエチレンオキシ・ジサクシネートジ	
ナトリウム塩 (10%メタノール溶液)	10ml
種乳剤	0.191モル相当
水で	400ml
(b-2)	
硝酸銀	233g
水で	1662ml
(b-3)	
オセインゼラチン	83.1g
臭化カリウム	131g
沃化カリウム	45.5g
水で	1662ml
(b-4)	
硝酸銀	934g
水で	2749ml
(b-5)	
オセインゼラチン	137g
臭化カリウム	635g
沃化カリウム	27.4g
水で	2749ml

75℃で激しく攪拌した(b-1)液に(b-2)液と(b-3)液とをダブルジェット法により、初期流量が8.6ml/分、最終流量が25ml/分で添加時間に対して直線的に増加するように加速添加した。この際pAgは8.5に保った。

【0079】引き続き、(b-4)液と(b-5)液とを、初期流量が15ml/分、最終流量が34ml/分で添加時間に対して直線的に増加するように加速添加した。この際pAgは9.0に保った。

【0080】(b-2)液、(b-3)液、(b-4)液、(b-5)液の添加においてpHは、硝酸を用いて終始3.0に保った。

【0081】添加終了後、水酸化カリウム水溶液を用いてpHを6.0に調整した。過剰な塩類を除去するため、デモール(花王アトラス社製)水溶液及び硫酸マグネシウム水溶液を用いて沈澱脱塩を行い、pAg8.5、40℃においてpH5.85の乳剤を得た。

【0082】得られた乳剤Bを電子顕微鏡にて観察したところ全投影面積の75%が平板状粒子によって占められ、その平均投影面積粒径は1.5μm、平均アスペクト比は3.5であった。

【0083】実施例1

硫化銀微粒子を作製するために、以下の3種類の溶液A、B、Cを用意した。

溶液A：硫化ナトリウム九水和物

蒸留水を用いて0.2mol/l 100ml相当にする。

【0084】溶液B：硝酸銀

蒸留水を用いて0.4mol/l 100ml相当にする。

【0085】溶液C：オセインゼラチン 10g

蒸留水を用いて200mlにする。

【0086】ゼラチンはオセインゼラチンを用いた。

【0087】反応装置：容量約600mlの半球底の反応槽を用い、翼径35mmの上吐出タイプの4枚羽根の45°傾斜パドルを用いた。又、旋回流及び泡の巻き込みを防止するため邪魔板を2枚取り付け付けた。

【0088】攪拌翼を取り付けてある反応槽に溶液Cを加え、攪拌回転数を650rpmに設定し、35℃に保った。次に溶液B及び溶液Aを40分間かけて、同時に反応槽に供給した。又この際に、pH及び銀電位をそれぞれ7.5、-100mVに保った。

【0089】実施例2

実施例1と同様に溶液A、B、Cを用意した。

【0090】反応装置：容量約600mlの半球底の反応槽を用い、翼径35mmの上吐出タイプの4枚羽根の45°傾斜パドルを用い、ドラフトチューブを併用した。

【0091】攪拌翼を取り付けてある反応槽に溶液Cを加え、攪拌回転数を650rpmに設定し、35℃に保った。次に溶液B及び溶液Aを40分間かけて、同時に反応槽に供給した。又この際に、pH及び銀電位をそれぞれ7.5、-100mVに保った。

【0092】実施例3

実施例1と同様に溶液A、Bを用意した。溶液Cとして平均分子量10000の低分子ゼラチン10gを蒸留水を用いて200mlとした。反応装置は、実施例2と同様のものを用

いた。

【0093】攪拌翼を取り付けてある反応槽に溶液Cを加え、攪拌回転数を650rpmに設定し、10℃に保った。次に溶液B及び溶液Aを40分間かけて、同時に反応槽に供給した。又この際に、pH及び銀電位をそれぞれ8.0、-100mVに保った。

【0094】比較例1

実施例1と同様に、溶液A、B、Cを用意した。さらに反応装置も実施例1と同様なものを用いた。

【0095】溶液Cを反応槽に加え、650rpmにて攪拌を行い、35℃に保った。

【0096】次にAを加え数分間混合したのち、Bを急速に加えた。

【0097】比較例2

実施例1と同様に、溶液A、B、Cを用意した。さらに反応装置も実施例1と同様なものを用いた。

【0098】溶液Cを反応槽に加え、650rpmにて攪拌を行い、35℃に保った。

【0099】次にBを加え数分間混合したのち、Aを急速に加えた。

【0100】比較例3

実施例1と同様にし、溶液A、Bを用意し、反応装置も実施例1と同様なものを用いた。溶液Cとして、蒸留水200mlを用意した。

【0101】溶液Cを反応槽に加え、650rpmにて攪拌を行い、35℃に保った。

【0102】次にBを加え数分間混合したのち、Aを急速に加えた。

【0103】以上の様な方法で作成した粒子の評価は、透過電子顕微鏡により行った。処理方法は、粒子形成後、反応槽から硫化銀粒子をサンプリングし、余分な塩を除去した後、透過電子顕微鏡観察用のメッシュにたらす。その後、乾燥し、観察を行う。

【0104】

結果

実験No.	平均粒径 [A]	変動係数
実施例1	80	25
実施例2	80	15
実施例3	20	13
比較例1	300	ブロード
比較例2	500	ブロード

平均粒径及び粒径分布は、粒子1000個について調べたものである。

【0105】比較例1及び2は、極めてブロードな分布であり、大きな粒子と小さな粒子が混在している。従ってその平均粒径は、視野により大きく異なる為、正確なものとはいえない。

【0106】以上のように、粒子形成中の、条件を制御することにより、明らかに粒径分布の揃った微粒子を形成できることがわかる。又、平均粒径のコントロール

は、実施例3の様に、低温で粒子形成を行うことによってより小さい粒径とすることができる。この例では、低分子ゼラチンを用いているが、これは、通常用いられる高分子ゼラチン（分子量100000以上）では、分子量とその種類によるが30℃程度でセットしてしまうからである。さらに、反応液の供給速度やpHを始めとし、各種イオンの濃度を調整することによっても行える。次に硫化金銀の形成について実施例を挙げる。

【0107】実施例4

実施例1と同様に溶液A、Cを用意した。さらに、溶液A-1、A-2として以下のものを用意した。

【0108】溶液A-1：硝酸銀

蒸留水を用いて、0.3mol/l相当のものを50ml用意する。

【0109】溶液A-2：塩化金酸 (HAuCl₄)

蒸留水を用いて、0.1mol/l相当のものを50ml用意する。

【0110】反応装置は、実施例2と同様のものを用いた。

【0111】攪拌翼を取り付けてある反応槽に溶液Cを加え、攪拌回転数を650rpmに設定し、35℃に保った。次に溶液A及び溶液A-1及びA-2を40分間かけて、同時に反応槽に供給した。又この際に、pH及び銀電位をそれぞれ7.5、-100mVに保った。

【0112】実施例5

実施例1と同様に溶液A、Cを用意した。さらに、溶液A-1、A-2として以下のものを用意した。

【0113】溶液A-1：硝酸銀

蒸留水を用いて、0.2mol/l相当のものを50ml用意する。

【0114】溶液A-2：塩化金酸 (HAuCl₄)

蒸留水を用いて、0.2mol/l相当のものを50ml用意する。

【0115】反応装置は、実施例2と同様のものを用いた。

【0116】攪拌翼を取り付けてある反応槽に溶液Cを加え、攪拌回転数を650rpmに設定し、35℃に保った。次に溶液A及び溶液A-1及びA-2を40分間かけて、同時に反応槽に供給した。又この際に、pH及び銀電位をそれぞれ7.5、-100mVに保った。

【0117】実施例6

実施例1と同様に溶液A、Cを用意した。さらに、溶液A-1、A-2として以下のものを用意した。

【0118】溶液A-1：硝酸銀

蒸留水を用いて、0.35mol/l相当のものを50ml用意する。

【0119】溶液A-2：塩化金酸 (HAuCl₄)

蒸留水を用いて、0.05mol/l相当のものを50ml用意する。

【0120】反応装置は、実施例2と同様のものを用い

た。

【0121】 攪拌翼を取り付けてある反応槽に溶液Cを加え、攪拌回転数を650rpmに設定し、35℃に保った。次に溶液A及び溶液A-1及びA-2を40分間かけて、同時に反応槽に供給した。又この際に、pH及び銀電位をそれぞれ7.5、-100mVに保った。

【0122】 以上の様な方法で作成した粒子の評価は、透過電子顕微鏡により行った。処理方法は、粒子形成後、反応槽から硫化銀粒子をサンプリングし、余分な塩を除去した後、透過電子顕微鏡観察用のメッシュにた

す。その後、乾燥し、観察を行う。

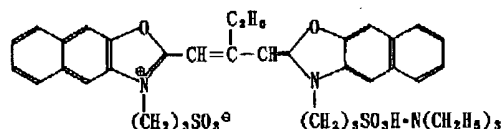
【0123】

結果

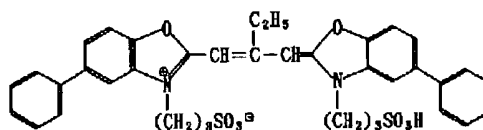
実験No.	平均粒径〔Å〕	変動係数
実施例4	40	20
実施例5	50	18
実施例6	60	17

平均粒径及び粒径分布は、粒子1000個について調べたも*

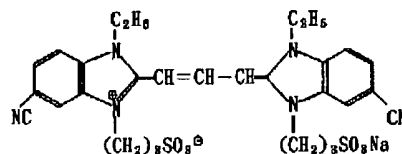
S D - A



S D - B



S D - C



【0127】 更に、乳剤A-5、A-6、A-7にマゼンタカブラーM-A、B、Cを添加した。

【0128】

【化2】

*のである。

【0124】 実施例7

製造例-1で作製した乳剤Aを20分割し、それぞれにチオ硫酸ナトリウム及び実施例1~3、比較例1~2で作製した微粒子硫化銀を添加し、55℃で60分間熟成した。

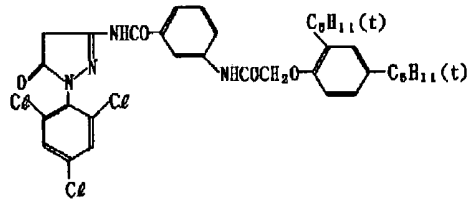
【0125】 尚、チオ硫酸ナトリウム及び微粒子硫化銀を添加する30分前に、下記に示す増感色素SD-A、B、Cを併用し分光増感を施した。

【0126】

【化1】

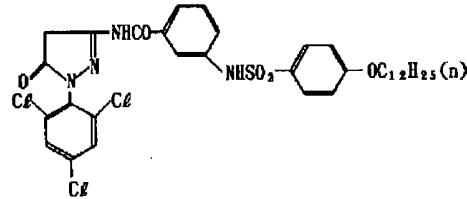
19

M-A

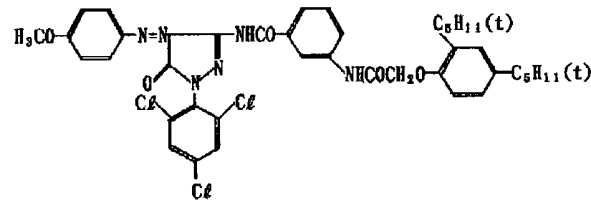


20

M-B



M-C



【0129】次に、硬膜剤として、2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロトリアジンナトリウムの適量を一律に添加した後、それぞれの乳剤を塗布銀量が $2.0\text{g}/\text{m}^2$ になるように下引済みのトリアセート支持体上に塗布、乾燥して試料No. 1~12を得た。

【0130】これらの各種試料を、緑色光を用い通常の方法でウェッジ露光し、下記のカラー用処理工程に従い*

*カラー現像し、写真性能を比較評価した。

【0131】結果を表-4に示す。なお、表中における感度は比較試料No. 1の感度を100とした相対感度で表した。

30 【0132】

【表4】

表-4

乳剤 NO	乳剤	増感剤	添加量 ($\times 10^{-4}\text{モル/モルAgX}$)	カブリ	Yellow 感度	
1	Em-A	チオ硫酸ナトリウム	2.0	0.10	100	比較
2	"	"	6.0	0.25	95	比較
3	"	硫化銀微粒子 (実施例-1)	2.0	0.08	65	本発明
4	"	" (")	6.0	0.08	145	本発明
5	"	" (実施例-2)	2.0	0.07	70	本発明
6	"	" (")	6.0	0.07	150	本発明
7	"	" (実施例-3)	2.0	0.08	120	本発明
8	"	" (")	6.0	0.06	250	本発明
9	"	" (比較例-1)	2.0	0.07	感度なし	比較
10	"	" (")	6.0	0.09	感度なし	比較
11	"	" (比較例-2)	2.0	0.07	感度なし	比較
12	"	" (")	6.0	0.09	感度なし	比較

【0133】感度はカブリ濃度+0.1を与える露光量の逆数として定義した。

【0134】表-4に示すように、本発明の試料は、2種の添加量の中での感度の最適点において、比較に用い

たチオ硫酸ナトリウムを添加した場合に比べ、写真感度が高く、カブリも抑制されていることが分かる。また本発明の硫化銀微粒子を用いた中では、平均粒径が小さく粒径分布が小さい程、カブリが低く高感度あることが示

された。

*ある。

【0135】

【0136】

処理工程	処理温度38℃	処理時間
発色現像		3分15秒
漂 白		6分30秒
水 洗		3分15秒
定 着		6分30秒
水 洗		3分15秒
安定化		1分30秒
乾 燥		

10

各処理工程において使用した処理液組成は下記の如くで*

(発色現像液)

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチル アニリン硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシルアミン1/2硫酸塩	2.0g
無水炭酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロ三酢酸・三ナトリウム塩(一水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g

水を加えて1lとし、水酸化ナトリウムを用いてpH1 ※【0137】
0.6に調整する。 ※

(漂白液)

エチレンジアミン四酢酸鉄アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミン四酢酸二アンモニウム塩	10.0g
臭化アンモニウム	150.0g
氷酢酸	10.0g

水を加えて1lとし、アンモニア水を用いてpH6.0 30★【0138】
に調整する。 ★

(定着液)

チオ硫酸アンモニウム	175.0g
無水亜硫酸ナトリウム	8.6g
メタ亜硫酸ナトリウム	2.3g

水を加えて1lとし、酢酸を用いてpH6.0に調整す ☆【0139】
る。 ☆

(安定化液)

ホルマリン (37%水溶液)	1.5ml
コニダックス (コニカ(株)製)	7.5ml

水を加えて1lとする。

【0140】実施例8

製造例1のEm-Bを用い、表-5に示すように6種類の乳剤を作製した。最初にEm-Bを6分割し、それらをすべて温度を60℃に調整し、それぞれの乳剤に下記に示す増感色素SD-6, 7, 8を併用して分光増感を施した。その後30分間増感色素を吸着させ、活性硫黄とし

て 1.3×10^{-6} モル/モルAgXのチオ硫酸ナトリウム及び実施例4, 5, 6で作成した硫化金銀微粒子をそれぞれ添加し60分間熟成した。なおチオ硫酸ナトリウム添加終了後2分後に塩化金酸を添加した。

【0141】

【表5】

表-5

試料 NO	乳剤	増感剤	添加量 (g/g / g AgX) (活性硫黄として換算)	カブリ	Yellow 感度	
101	Em-B	チオ硫酸ナトリウム塩化金酸	1.3×10^{-4} (S : Au = 3 : 1)	0.20	100	比較
102	"	" "	" (S : Au = 1 : 1)	0.21	130	比較
103	"	" "	" (S : Au = 7 : 1)	0.19	95	比較
104	"	微粒子硫化銀 (実施例-4)	" (S : Au = 3 : 1)	0.11	110	本発明
105	"	" (実施例-5)	" (S : Au = 1 : 1)	0.12	145	本発明
106	"	" (実施例-6)	" (S : Au = 7 : 1)	0.11	105	本発明

【0142】更に、これらの乳剤にマゼンタカプラーM-1, M-3, CM-1を添加し、下記に示すカラー多層感光材料の第9層を構成するための乳剤として用いた。上記の乳剤により、該第9層を形成し、重層試料No.101~106を作製した。

【0143】基本となる重層試料No.101の構成を以下に示す。

試料-101

第1層；ハレーション防止層 (HC-1)

黒色コロイド銀	0.2
UV吸収剤 (UV-1)	0.23
高沸点溶媒 (Oil-1 : ジオクチルフタレート)	0.18
ゼラチン	1.4

第2層；中間層 (IL-1)

ゼラチン	1.3
------	-----

第3層；低感度赤感性乳剤層 (RL)

沃臭化銀乳剤 (粒径 $0.40 \mu\text{m}$ 、平均AgI含有率8.0モル%)	1.0
増感色素 (SD-1)	1.8×10^{-5}
増感色素 (SD-2)	2.8×10^{-4}
増感色素 (SD-3)	3.0×10^{-4}
シアンカプラー (C-1)	0.70
カラーシアンカプラー (CC-1)	0.066
DIR化合物 (D-1)	0.03
DIR化合物 (D-3)	0.01
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.64
ゼラチン	1.2

第4層；中感度赤感性乳剤層 (RM)

沃臭化銀乳剤 (粒径 $0.7 \mu\text{m}$ 、平均AgI含有率8.0モル%)	0.8
増感色素 (SD-1)	2.1×10^{-5}
増感色素 (SD-2)	1.9×10^{-4}
増感色素 (SD-3)	1.9×10^{-4}
シアンカプラー (C-1)	0.28
カラーシアンカプラー (CC-1)	0.027
DIR化合物 (D-1)	0.01
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.26
ゼラチン	0.6

第5層；高感度赤感性乳剤層 (RH)

沃臭化銀乳剤 (Em-B-1)	1.70
増感色素 (SD-1)	1.9×10^{-5}

【0144】以下の全ての記載において、AgX写真感光材料中への化合物の添加量は、特に記載のない限り1m²当たりのグラム数を示す。

【0145】又、AgX及びコロイド銀は、銀に換算して示し、増感色素の添加量は同一層のAgX 1モル当たりのモル数で示した。

【0146】

25	26
増感色素(SD-2)	1.7×10^{-4}
増感色素(SD-3)	1.7×10^{-4}
シアンカプラー(C-1)	0.05
シアンカプラー(C-2)	0.10
カラーシアンカプラー(CC-1)	0.02
D I R化合物 (D-1)	0.025
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.17
ゼラチン	1.2
第6層;中間層 (IL-2)	
ゼラチン	0.8
第7層;低感度緑感性乳剤層 (GL)	
沃臭化銀乳剤 (粒径 $0.4 \mu\text{m}$ 、平均AgI含有率8.0モル%)	1.1
増感色素(SD-4)	6.8×10^{-5}
増感色素(SD-5)	6.2×10^{-4}
マゼンタカプラー(M-1)	0.54
マゼンタカプラー(M-2)	0.19
カラーマゼンタカプラー(CM-1)	0.06
D I R化合物 (D-2)	0.017
D I R化合物 (D-3)	0.01
高沸点溶媒 (Oil-2:トリクレシルホスフェート)	0.81
ゼラチン	1.8
第8層;中感度緑感性乳剤層 (GM)	
沃臭化銀乳剤 (粒径 $0.7 \mu\text{m}$ 、平均AgI含有率8.0モル%)	0.7
増感色素(SD-6)	1.9×10^{-4}
増感色素(SD-7)	1.2×10^{-4}
増感色素(SD-8)	1.5×10^{-5}
マゼンタカプラー(M-1)	0.07
マゼンタカプラー(M-2)	0.03
カラーマゼンタカプラー(CM-1)	0.04
D I R化合物 (D-2)	0.018
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.30
ゼラチン	0.8
第9層;高感度緑感性乳剤層 (GH)	
沃臭化銀乳剤 (Em-B-1)	1.7
増感色素(SD-6)	1.2×10^{-4}
増感色素(SD-7)	1.0×10^{-4}
増感色素(SD-8)	3.4×10^{-6}
マゼンタカプラー(M-1)	0.09
マゼンタカプラー(M-3)	0.04
カラーマゼンタカプラー(CM-1)	0.04
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.31
ゼラチン	1.2
第10層;イエローフィルタ層 (YC)	
黄色コロイド銀	0.05
色汚染防止剤 (SC-1)	0.1
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.13
ゼラチン	0.7
ホルマリンスカベンジャ (HS-1:5-ウレイドヒダントイン)	0.09
ホルマリンスカベンジャ (HS-2:ヒダントイン)	0.07
第11層;低感度青感性乳剤層 (BL)	

27	28
沃臭化銀乳剤(粒径 $0.4\mu\text{m}$ 、平均AgI含有率8.0モル%)	0.5
沃臭化銀乳剤(粒径 $0.7\mu\text{m}$ 、平均AgI含有率8.0モル%)	0.5
増感色素(SD-9)	5.2×10^{-4}
増感色素(SD-10)	1.9×10^{-5}
イエローカプラー(Y-1)	0.65
イエローカプラー(Y-2)	0.24
D I R化合物(D-1)	0.03
高沸点溶媒(Oil-2)	0.18
ゼラチン	1.3
ホルマリンスカベンジャ(HS-1)	0.08
第12層; 高感度青感性乳剤層(BH)	
沃臭化銀乳剤(Em-B-1)	1.0
増感色素(SD-9)	1.8×10^{-4}
増感色素(SD-10)	7.9×10^{-5}
イエローカプラー(Y-1)	0.15
イエローカプラー(Y-2)	0.05
高沸点溶媒(Oil-2)	0.074
ゼラチン	1.3
ホルマリンスカベンジャ(HS-1)	0.05
ホルマリンスカベンジャ(HS-2)	0.12
第13層; 第1保護層(Pro-1)	
微粒子沃臭化銀乳剤	0.4
(平均粒径 $0.08\mu\text{m}$ 平均Ag I 含有率1モル%)	
紫外線吸収剤(UV-1)	0.07
紫外線吸収剤(UV-2)	0.10
高沸点溶媒(Oil-1)	0.07
高沸点溶媒(Oil-3: ジブチルフタレート)	0.07
ホルマリンスカベンジャ(HS-1)	0.13
" (HS-2)	0.37
ゼラチン	1.3
第14層; 第2保護層(Pro-2)	
アルカリ可溶性マツト剤(平均粒径 $2\mu\text{m}$)	0.13
ポリメチルメタクリレート(平均粒径 $3\mu\text{m}$)	0.02
滑り剤(WAX-1)	0.04
ゼラチン	0.6

試料No. 101~106に使用した化合物を以下に示す。 【化3】
【0147】

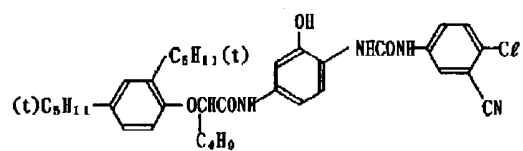
(16)

特開平4-342249

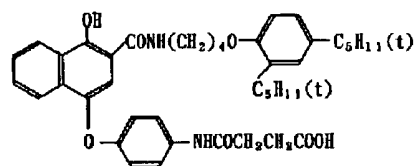
29

30

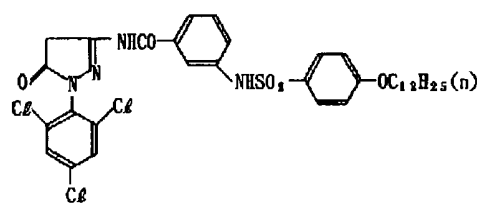
C - 1



C - 2



M - 1



[0148]

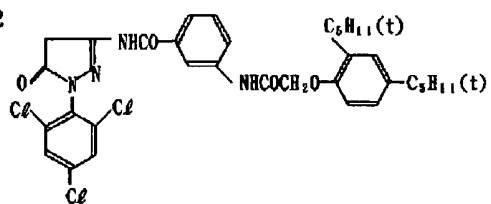
[化4]

(17)

特開平4-342249

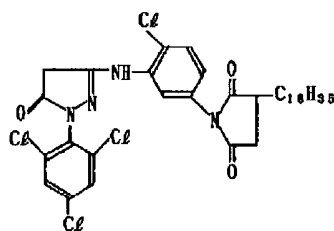
31

M-2

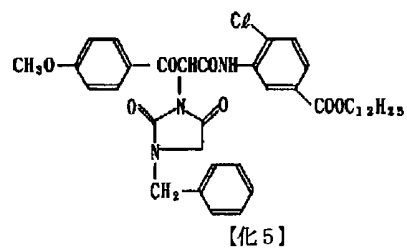


32

M-3



Y-1



【0149】

【化5】

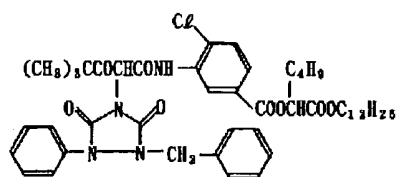
(18)

特開平4-342249

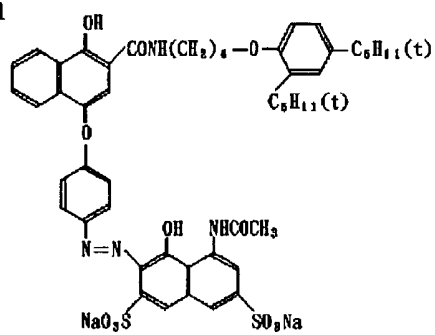
33

34

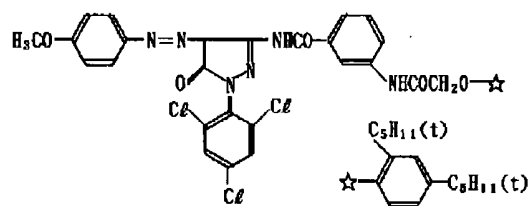
Y-2



C C - 1



C M - 1



【0150】

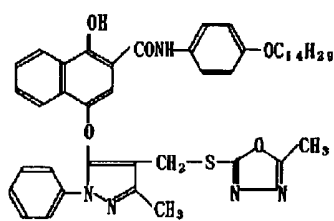
【化6】

(19)

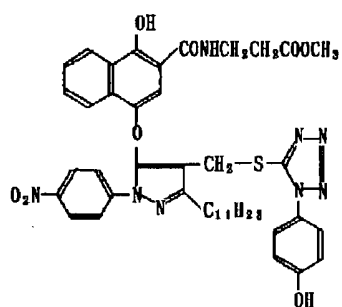
特開平4-342249

35
D - 1

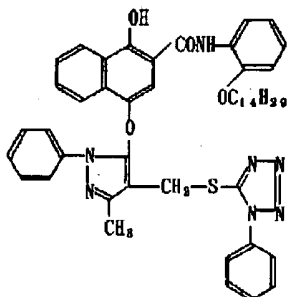
36



D - 2



D - 3



【0151】

【化7】

38

Cc1cc(O)c(C)cc1OOc1ccc(cc1N2c3ccccc3n2)C4=CC=CC=C4
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{---} \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{CONHC}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$$
$$\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}} - \text{O} - (\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}} - \text{O})_n - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}} - \text{CH}_3$$

重量平均分子量 $M_w = 3,000$

【化8】

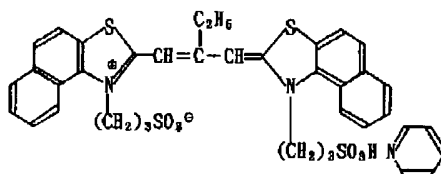
(21)

特開平4-342249

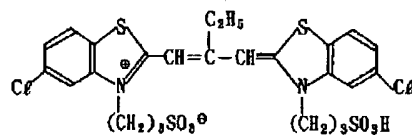
39

40

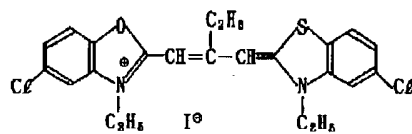
S D - 1



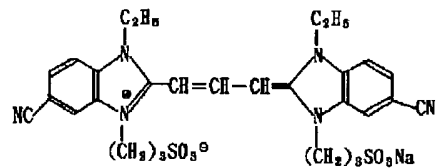
S D - 2



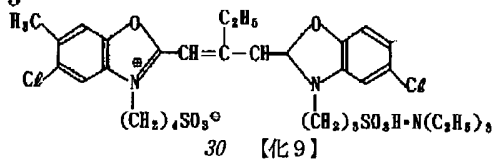
S D - 3



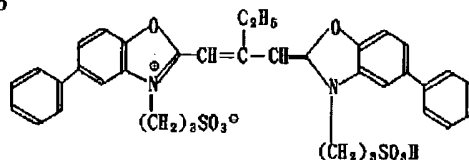
S D - 4



S D - 5

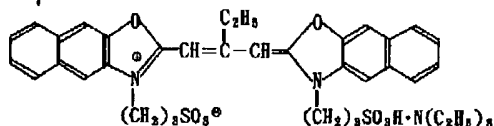


【0153】

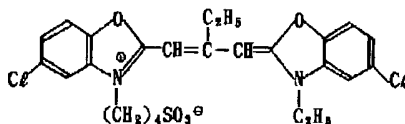
41
S D - 6

42

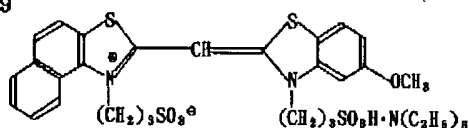
S D - 7



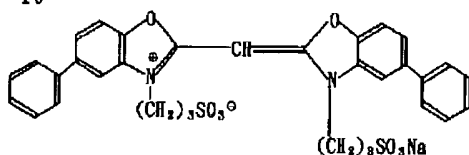
S D - 8



S D - 9



S D - 10



【0154】尚、上記組成物の他に、塗布助剤ナトリウム-ジオクチルスルホスクシナート、分散助剤ナトリウム-トリ（イソプロピル）ナフタレンスルホナート、粘度調整剤、硬膜剤2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩、ジ（ビニルスルホニルメチル）エーテル、安定剤4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン、カブリ防止剤1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、重量平均分子量10,000及び1,100,000の2種のポリ-N-ビニルピロリドンを添加した。

【0155】上記試料No.101~106に対しイエローフィルターを介し、ウェッジ露光したのち、下記現像処理を行った。

【0156】

(発色現像液)

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)

アニリン・硫酸塩

無水亜硫酸ナトリウム

ヒドロキシルアミン・1/2硫酸塩

無水炭酸カリウム

臭化ナトリウム

ニトリロ三酢酸・三ナトリウム塩(一水塩)

処理工程 (38℃)

発色現像

基準

2分45秒

漂白

6分30秒

水洗

3分15秒

定着

6分30秒

水洗

3分15秒

安定化

1分30秒

乾燥

各処理工程において使用した処理液組成は下記のとおりである。

【0157】

43	44
水酸化カリウム	1.0g
水を加えて1 l とする (pH=10.1)	
(漂白液)	
エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム塩	100.0g
エチレンジアミン四酢酸二アンモニウム塩	10.0g
臭化アンモニウム	150.0g
氷酢酸	10.0g

水を加えて1 l とし、アンモニア水を用いてpH6.0に調整する。 * 【0158】

* 10

(定着液)	
チオ硫酸アンモニウム	175.0g
無水亜硫酸ナトリウム	8.5g
メタ亜硫酸ナトリウム	2.3g
水を加えて1 l とし、酢酸を用いてpH6.0に調整する。	
(安定液)	
ホルマリン (37%水溶液)	1.5ml
コニダックス (コニカ株式会社製)	7.5ml

水を加えて1 l とする。

【0159】得られた各試料について緑色光を用いて相対感度を測定した。そのときの結果を前記表-5に示す。

【0160】感度は、実施例7と同様に定義し、試料No.101の感度を100とし、相対感度で表した。

【0161】表-5から分かるように、硫化金銀微粒子を添加した試料No.104~106は、それぞれの組成と同一のチオ硫酸ナトリウムと塩化金酸を添加した試料No.101

20 ~103と比べ、すべてカブリが低く高感度である。即ち、実施例7の硫化金銀微粒子を添加する場合と同様に、本実施例においても硫化金銀微粒子を添加する場合に本発明の効果が現れていることが明らかである。

【0162】

【発明の効果】本発明により、感度が高くカブリのない、しかも化学熟成の時間が短くて済み、生産コストの低いハロゲン化銀写真乳剤及びハロゲン化銀写真感光材料が得られた。